Ueber die

Constitution des β. Bromkarmins.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Gustav Dorfmüller
aus **Regensburg.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1910.

Ueber die

Constitution des β. Bromkarmins.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Gustav Dorfmüller
aus **Regensburg.**

ACAD. LUDW. MAT. BIBL.

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1910.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. Andreas Lipp für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

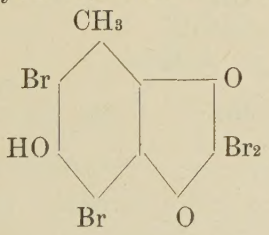
Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Georg Rohde, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung die Arbeit entstand, sage ich meinen herzlichsten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0066

Unter den älteren, aus der Karminsäure erhaltenen Spaltungsprodukten kommt den beiden Bromkarminen eine besondere Bedeutung zu. Sie wurden zum ersten Mal von Will und Leymann[1]) durch Bromierung einer essigsauren Karminsäurelösung in der Hitze erhalten. Beim Erkalten der bromierten Flüssigkeit scheidet sich das α. Bromkarmin in Form eines bräunlichgelben, krystallisierten Pulvers ab. Giesst man das Filtrat hiervon in kaltes Wasser, so fällt ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, welcher die Muttersubstanz des β. Bromkarmins ist. Das rohe α. Bromkarmin kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus viel heissem Alkohol leicht gereinigt werden. Die Gewinnung des reinen β. Bromkarmins gestaltet sich dagegen sehr viel schwieriger. Um es zu erhalten, wird die amorphe, gelbe Muttersubstanz mit einer konzentriertwässrigen Kalilösung behandelt, das als roter Niederschlag sich abscheidende Kaliumsatz des β. Bromkarmins mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das β Bromkarmin durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt.

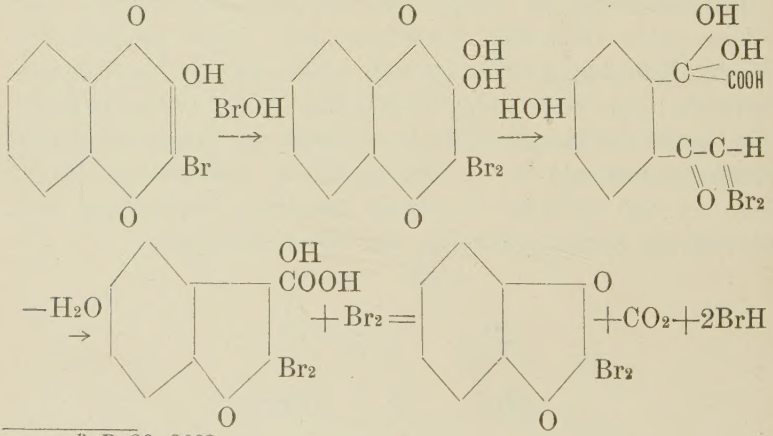
Will und Leymann ermittelten die empirische Zusammensetzung der beiden Bromkarmine und stellten eine Reihe von Derivaten derselben dar, unter welchen die Methyldibromoxyphtalsäure, ein Abkömmling des α Bromkarmins, von besonderer Bedeutung ist[2]). Unter Berücksichtigung der Constitution dieser Säure und der empirischen Zusammensetzung des α. Bromkarmins, vermuteten W. v. Miller und Rohde in dieser letzteren Verbindung ein bromiertes Diketohydrinden von der Constitution:



[1]) B 18. 3182.
[2]) B. 18. 3187.

Eine Stütze für diese Ansicht liegt in der Tatsache, dass sie das α. Bromkarmin durch Kochen mit Sodalösung zu einem gewissen Teil in Bromoform und Methyldibromoxyphtalsäure spalten konnten, deren Mengen zu einander im entsprechenden Verhältnisse stehen. [1]) Daneben entstand eine purpurfarbene Säure, die W. v. Miller und Rohde für eine dem Bisdiketohydrinden von Wislicenus und Kötzle [2]) ähnliche Substanz hielten, aber nicht weiterstudierten.

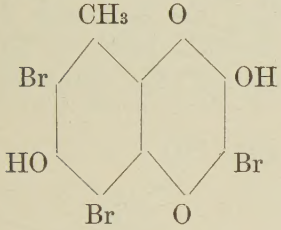
Ihre Untersuchuug des β. Bromkarmins führte sie zur Ansicht, dass es als ein Naphtochinonderivat aufzufassen ist. Es gelang ihnen nämlich, das β. Bromkarmin mittels Brom in Sodalösung zum α. Bromkarmin abzubauen. [3]) Diese Reaktion entspricht in weitgehender Weise der Überführung des Bromoxy-α-naphtochinons in Dibromdiketohydrinden, wie sie Zincke bewerkstelligt hat. [4]) Nach Zincke entsteht aus dem Bromoxy-α-naphtochinon durch Anlagerung von unterbromiger Säure zunächst ein Triketoderivat, das leicht in Dibromketoindencarbonsäure übergeht. Durch weitere Einwirkung von Brom gibt diese Säure dann unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Kohlendioxyd: Dibromdiketohydrinden.



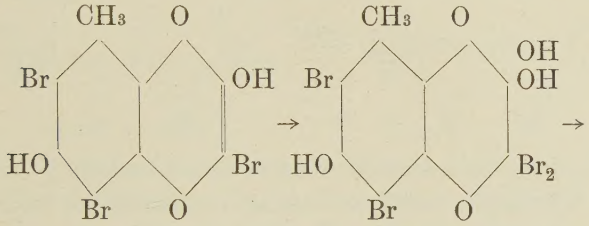
[1]) B. 26. 2663.
[2]) A. 252. 76.
[3]) B. 26. 2666.
[4]) B. 21. 2381.

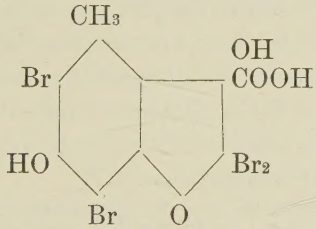
W. v. Miller und Rhode[1]) erhielten mit der berechneten Menge Brom in Sodalösung als Zwischenprodukt ebenfalls eine Oxycarbonsäure, die sie als das Analogon der Zincke'schen Säure auffassen.

Erteilt man ihrer Ansicht entsprechend dem β. Bromkarmin die Constitution:

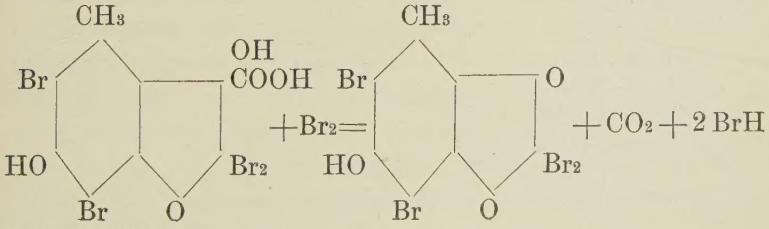


so lässt sich die Bildung ihrer Oxycarbonsäure in folgender Weise formulieren:





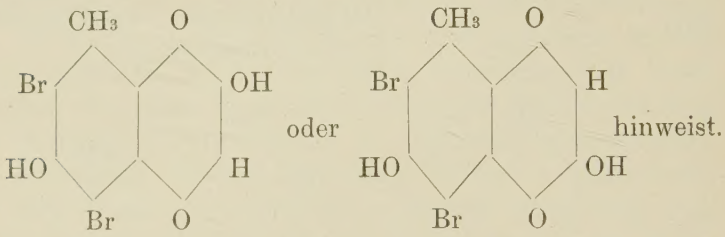
wobei aber das Triketoderivat nicht gefasst werden konnte. Durch Einwirkung von Brom entsteht dann aus der Säure unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff, α. Bromkarmin:



[1]) B. 26. 2653; 2667.

Auch wenn man das β. Bromkarmin in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Brom behandelt, wird die Indenoxycarbonsäure erhalten [1]) Wendet man überschüssiges Brom an, so ensteht direkt α. Bromkarmin.

Eine weitere Stütze für den Naphtochinoncharacter des β. Bromkarmins erblicken W. v. Miller und Rohde in seinem Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung.[2]) Sie erhielten nämlich dabei ein Reduktionsprodukt, dessen Acetylverbindung nach Analysenergebnissen auf die Formel:



hinweist.

Liebermann und Vosswinkel bekamen späterhin durch Oxydation der Karminsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpersulfat ein neues Spaltungsprodukt, das sie Cochenillesäure nannten [3]) Auf Grund der Constitution dieser Säure, die sie einwandfrei feststellen konnten, erklärten sie die Auffassung des β. Bromkarmins als Naphtochinonderivat für hinfällig und betrachten es ebenso wie das α. Bromkarmin als ein Hydrindenderivat. [4])

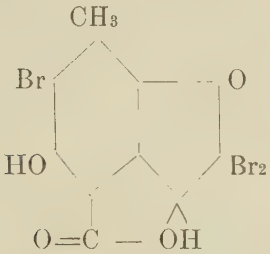
Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war nun, durch Beibringung neuer Tatsachen eine Entscheidung in dieser Beziehung herbeizuführen.

Im Folgenden teile ich die Ergebnisse meiner Untersuchungen mit.

---

[1]) B. 26. 2667.
[2]) B. 26. 2654.
[3]) B. 30. 688/90.
[4]) B. 30. 1731 ff.

Geht man auf die Ansicht von Liebermann und Vosswinkel ein, dass das β. Bromkarmin ein Indenderivat ist, so lässt sich, allerdings mit der Einschränkung, dass die Farbigkeit des β. Bromkarmins dadurch nicht genügend zum Ausdruck gebracht wird, zunächst die von Liebermann und Vosswinkel [1]) zur Discussion gestellte Formel:



in Betracht ziehen.

Das β. Bromkarmin lässt sich nun sehr leicht acetylieren und es können, wie weiter unten dargelegt wird, schon aus der empirischen Zusammensetzung und dem Verhalten der entstehenden Acetylverbindung weitgehende Schlüsse auf die Constitution des β. Bromkarmins gezogen werden. Ich gehe daher zunächst auf die Acetylverbindung ein.

Acetylverbindung des β. Bromkarmins.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 5 g β. Bromkarmin bei 135° in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst. Zur braunrot gefärbten Lösung setzte ich, um die Acetylierung zu beschleunigen, einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und hielt die Flüssigkeit ungefähr zwanzig Minuten lang auf der angegebenen Temperatur. Beim Erkalten schieden sich bald Kryställchen ab, die sich rasch vermehrten und schliesslich mit der Flüssigkeit einen dikken, gelben Krystallbrei bildeten. Nach Absaugen der Krystalle und Nachwaschen mit etwas Anhydrid wurden sie

[1]) B. 30. 1737.

auf dem Tonteller und dann über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Sie schmolzen bei 225° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 5 g.

In Alkohol und Aether ist die Acetylverbindung sehr schwer löslich. Aus siedendem Benzol, worin sie sich leichter löst, krystallisierte sie in warzenförmigen Aggregaten aus, die aus feinen, gelben Nädelchen bestanden und bei 229° schmolzen. Eine Probe, abermals aus Benzol umkrystallisiert, zeigte den selben Schmelzpunkt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1540 g Subst. lieferten 0.1978 g CO_2 u. 0.0308 g H_2O
II. 0.1428 g » » 0.1828 g » » 0 0282 g »
III. 0.1115 g » » 0.1427 g » » 0.0219 g »
IV. 0.1537 g » » 0.1647 g Ag Br
V. 0.1428 g » » 0.1528 g »

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	35.02	34.91	34.90	—	—
H =	2 22	2.19	2 18	—	—
Br =	—	—	—	45 54	45.51

Berechnet für $C_{15}H_9O_6Br_3$: C = 34.28
H = 1.71
Br = 45.71

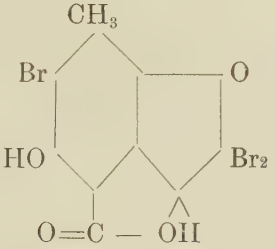
Im Gegensatz zum β. Bromkarmin besitzt die Acetylverbindung keine sauren Eigenschaften. Durch Kochen mit Alkalien kann sie wieder zu β. Bromkarmin verseift werden.

Verseifung.

1 g der aus Benzol umkrystallisierten Verbindung wurde am Rückflusskühler eine halbe Stunde mit 15 ccm konzentrierter, alkoholischer Kalilösung gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich unter Bildung eines dunkelroten Niederschlages bald rot. Nachdem die Verseifung vollendet war, wurde die erkaltete Flüssigkeit bis zur Lösung des Niederschlags mit Wasser versetzt, durch ein Faltenfilter gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach Abfiltrieren und Auswaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaktion auf einem Tonscherben über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Verseifungsprodukt, das roh bei 222° schmolz, wurde

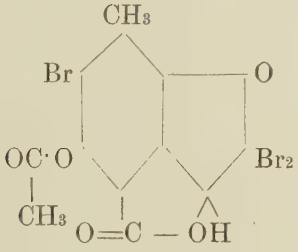
aus reinstem Aceton umkrystallisiert und schied sich in den langen, characteristischen Nadeln des β. Bromkarmins ab. Der Schmelzpunkt, der nun bei 238° lag, beweist, dass durch die Verseifung β. Bromkarmin zurück gebildet wurde. Ausserdem zeigte das Produkt alle sonstigen characteristischen Eigenschaften des β. Bromkarmins.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich zunächst, dass die obige von Liebermann und Vosswinkel zur Discussion gestellte Formel:



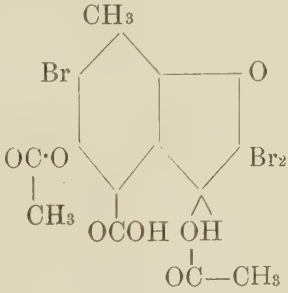
nicht in Betracht kommen kann. Denn die von dieser Formel ableitbaren Acetylverbindungen, z. B:

I.



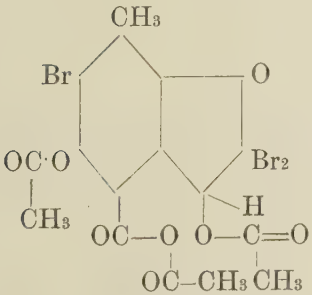
$C_{13}H_7O_5Br_3$

II.



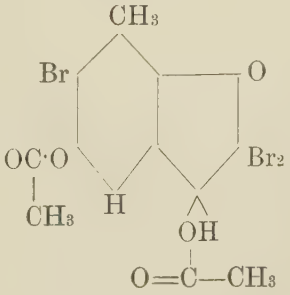
$C_{15}H_{11}O_7Br_3$

III.



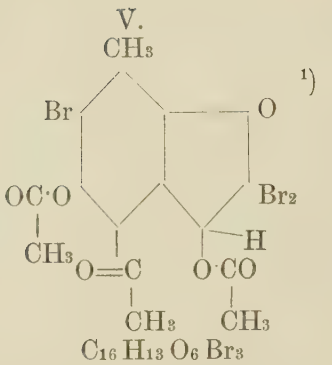
$C_{17}H_{13}O_8Br_3$

IV.



$C_{14}H_{11}O_5Br_3$

V.



[1])

$C_{16}H_{13}O_6Br_3$

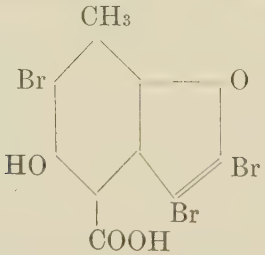
sind sämmtlich schon auf Grund der ermittelten empirischen Zusammensetzung und der Eigenschaften der erhaltenen Acetylverbindung ausgeschlossen.

Prozentische Zusammensetzung der obigen Verbindungen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C =	32.29	33.14	34.87	33.66	35.49
H =	1.44	2.02	2.22	2.20	2.40
Br =	49.70	44.19	41.03	48.10	44.54

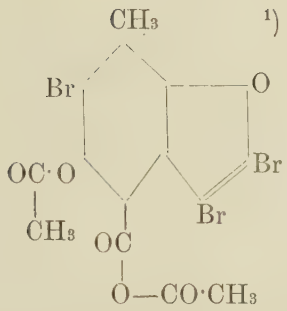
Gefunden: (Mittelwerte) C = 34.94
H = 2.19
Br = 45.42

Eine Indenformel mit freier Carboxylgruppe, z. B.:



kann für das β, Bromkarmin ebenfalls nicht in Betracht kommen. Zwar könnte eine Verbindung der geforderten Zusammensetzung entstehen, indem der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch Acetyl ersetzt wird:

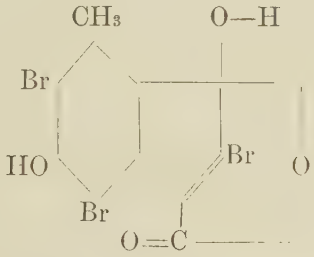
[1]) Thiele A. 311. 341.



[1])

Eine derartige Verbindung würde aber als gemischtes Säureanhydrid wohl schon durch Wasser zersetzt werden; sodann gelingt es nicht das β. Bromkarmin zu esterificieren, was ebenfalls die obige Formel wenig wahrscheinlich macht.

Auch Indenformeln, in welchen eine lactonartige Bindung im Fünfring angenommen wird, genügen nicht allen Forderungen. Geht man z. B. von der Formel:

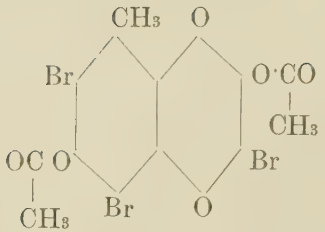


aus, so würde sich wohl eine nach Zusammensetzung und Eigenschaften entsprechende Acetylverbindung ableiten lassen. Diese Formel lässt sich aber nicht mit dem weiter unten beschriebenen Reduktions- und Acetylierungsprodukt in Einklang bringen.

Alle diese Schwierigkeiten fallen fort, wenn man die Naphtochinonformel von W. v. Miller und Rohde für das β. Bromkarmin annimmt. Der Acetylverbindung kommt dann die Constitution:

---

[1]) Autenrieth B. 20. 3187.



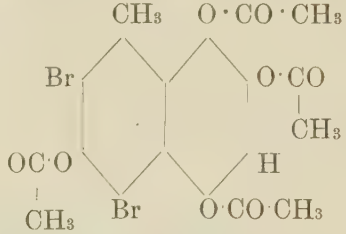
zu. Berechnet für $C_{15}H_9O_6Br_3$:

C = 34.28	Gefunden:	C =	34.94
H = 1.71	(Mittelwerte)	H =	2.19
Br = 45.71		Br =	45.52

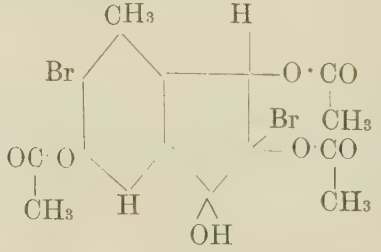
Ebenso lassen sich, wie ich im Folgenden zeigen werde, die Ergebnisse der Reduktion des β. Bromkarmins und die Resultate, die sich aus der Umformung des Reduktionsproduktes ergeben, mit dieser Formel in Einklang bringen.

Reduktion und Acetylierung des β. Bromkarmins.

W. v. Miller und Rohde haben der durch alkalische Reduktion des β. Bromkarmins und darauffolgende Acetylierung erhaltenen Verbindung die folgende Constitution beigelegt:



Liebermann und Vosswinkel sind dagegen der Ansicht, dass dem Reduktions- und Acetylierungsprodukt eventuell auch die Indenformel:



$O{=}C{-}CH_3$ zukommen könne.[1])

[1]) B. 30. 1738.

Um in dieser Beziehung eine Entscheidung zu treffen, haben W. v. Miller und Rohde das Produkt noch einmal dargestellt und analysiert. Da aber die Analyse desselben einen erheblich höheren Bromgehalt als früher ergab (noch nicht veröffentlichte Beobachtung), so habe ich, um den Sachverhalt aufzuklären, die Reduktion ebenfalls noch einmal wiederholt. Im Folgenden teile ich die Einzelheiten meiner Versuche mit.

10 g β. Bromkarmin wurden in der zwanzigfachen Menge Wassers suspendiert und hierzu 10 g einer zwanzigprozentigen Natronlauge gegeben. Nachdem das β. Bromkarmin beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Form seines roten Natriumsalzes rasch in Lösung gegangen war, versetzte ich die Flüssigkeit in der Siedehitze mit weiteren 90 g zwanzigprozentiger Natronlauge. Es fiel hiebei ein Teil des in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen Natriumsalzes aus. Zu dieser auf 42° abgekühlten Flüssigkeit gab ich unter Einleiten eines kräftigen Waserstoffstroms, 20 g Zinkstaub. Die Reduktion erfolgte bei ständigem Schütteln ziemlich rasch, wobei ein Farbenumschlag von Rot in Grünlichgelb eintrat. Die Temperatur der Flüssigkeit stieg auf 50°. Die Lösung des Reduktionsproduktes färbte sich, wenn sie nicht vor Luftzutritt geschützt wurde, infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit an der Oberfläche der Flüssigkeit sehr schnell rot.

Nach vollendeter Reduktion leitete ich noch einige Minuten unter fortwährendem Schütteln Wasserstoff ein und goss dann die Flüssigkeit mitsammt dem Zinkstaub rasch in eine gut gekühlte Mischung von 80 g konzentrierter Schwefelsäure in 400 g Wasser. Das Reduktionsprodukt fiel sofort als ein weissgrauer, wolkiger Niederschlag aus. Er ist viel weniger oxydabel als seine Lösung; doch leitete ich auch hier Wasserstoff ein. Das Produkt wurde mit ungefähr zwei Liter Aether aufgenommen. Die Lösung besass grünlichgelbe Farbe, ging aber bei Luftzutritt rasch in Goldgelb über. Nach einmaligem Waschen mit Wasser, das hiebei eine ganz schwach morgenrote Färbung annahm,

wurde sie bis auf einen kleinen Rest (ca. 30 ccm) auf dem Wasserbad abdestilliert. Das Reduktionsprodukt schied sich hierbei anfangs in fast rein weissen Krusten aus; mit zunehmender Abscheidung färbten sich dieselben aber grau bis dunkelbraun. Die letzten Anteile der nunmehr ganz dunkelroten Lösung dunstete ich im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure ab. Dabei wurde das Reduktionsprodukt vollkommen trocken erhalten.

Die Substanz ward hierauf im nämlichen Kolben, in dem sie getrocknet worden war, mit 35 g frisch geschmolzenem Natriumazetat und 70 g Essigsäureanhydrid bei 140 — 145° im Oelbad drei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der Kolbeninhalt, eine schwarzbraune Flüssigkeit in der sich ein ebenfalls fast schwarzer Krystallkuchen befand, wurde in viel Wasser eingetragen.

Ein Teil der Acetylverbindung blieb hierbei als eine feste, bräunliche Masse zurück. Der andere Teil sank, noch mit Essigsäureanhydrid vermischt, als eine ölige, schwarze Flüssigkeit zu Boden und wurde erst nach längerer Zeit fest. Beim Zerdrücken der erstarrten Substanz bemerkt man, dass ihr Kern von einer nahezu weissen Masse gebildet wird.

Die überstehende Flüssigkeit wurde durch ein Faltenfilter gegossen, die Acetylverbindung mehrmals mit Wasser digeriert und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Die lufttrockene, grauweisse Rohsubstanz schmolz unter Zersetzung gegen 190°. Die Ausbeute betrug 12 g.

Um das Produkt zu reinigen, krystallisierte ich dasselbe aus siedendem Benzol um, worin es leicht löslich ist. Man erhält es auf diese Weise in haarfeinen Nädelchen, die sich mit zunehmender Abkühlung in solcher Menge ausscheiden, dass eine filzige Masse entsteht, welche die gesamte Mutterlauge festhält. Durch scharfes Absaugen und Abpressen auf dem Tonteller wurde sie vom Krystallisat getrennt. Sie war schwarzbraun. Die Krystalle hingegen waren schon recht hell und nur stellenweise durch

anhaftende Mutterlauge braun gefärbt. Sie schmolzen bei 206°. Ausbeute: 8 g. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhielt ich nach Absaugen und Trocknen auf dem Tonteller fast weisses Krystallisat vom Schmelzpunkt 207°. Die Ausbeute betrug 6.5 g. Eine abermalige Krystallisation ergab reinweisses Produkt, das nunmehr bei 208° schmolz. Ausbeute: 6 g. Die Mutterlauge war jedoch noch immer stark braun gefärbt. Erst nach weiterem dreimaligem Umkrystallisieren, wobei aber das Acethylprodukt selbst seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte, war auch sie fast farblos geworden.

Um die Einheitlichkeit der Verbindung noch weiter sicher zu stellen, wurde dreimal aus Benzol umkrystallisiertes, bei 208° schmelzendes Produkt in Proben noch je einmal aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert. Zur Anwendung kamen: Chloroform, Aethylalkohol, Aceton, Essigester, Methylalkohol, Ligroïn, Petroläther, Aethyläther,

In Chloroform löste sich die Acethylverbindnng sehr leicht. Sie krystallisierte in haarförmigen, verfilzten, rein weissen Nadeln aus.

Aus den Lösungsmitteln 2—4, welche das Produkt leicht lösten, krystallisierten haarfeine, völlig weisse Nadeln aus. Die Lösungsmittel 5–8 lösten die Acethylverbindung nur schwer. Auch aus diesen Medien krystallisierte sie in feinen weissen Nadeln. Sämtliche Krystallisate schmolzen zwischen 208° und 208.5° zu einer klaren, fast farblosen Flüssigkeit. Unterm Mikroskop betrachtet, erwiesen sie sich als vollkommen einheitlich.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Ergebnissen:

I. 0.1662 g Subst. gaben 0.2645 g CO_2 u. 0.0519 g H_2O
II. 0.1523 g » » 0.2422 g » » 0.0467 g »
III. 0.1580 g » » 0.1229 g Ag Br
IV. 0.2455 g » » 0.1937 g »

		I.	II.	III.	IV.
Gefunden:	C =	43.40	43.37	—	—
	H =	3.46	3.40	—	—
	Br =	—	—	33.03	33.50

W. v. Miller und Rohde hatten bei der Kontrollierung der früher gefundenen Zahlen folgende, noch nicht veröffentlichte Werte erhalten:

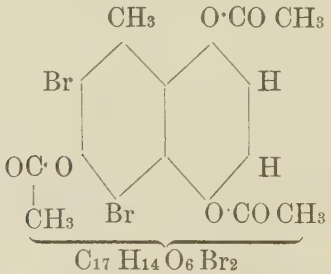
I. 0.2417 g Subst. lieferten 0.3842 g CO_2 u. 0.0690 g H_2O
II. 0.2463 g » » 0.3897 g » » 0.0707 g »
III. 0.2506 g » » 0.3984 g » » 0.0779 g »
IV. 0.1822 g » » 0.1422 g AgBr
V. 0.1813 g » » 0.1524 g »

		I.	II.	III.	IV.	V.
Gefunden:	C =	43.35	43.15	43.35	—	—
	H =	3.17	3.19	3.45	—	—
	Br =	—	—	—	33.21	33 27

Legt man dem Reduktions- und Acetylierungsprodukt die Naphtochinonformel des β-Bromcarmins zu Grunde, so würde, unter Berücksichtigung der vorstehenden Analysenresultate, folgen, dass bei der Reduktion nicht nur ein Bromatom, sondern auch eine Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Berechnet für $C_{17}H_{14}O_6Br_2$

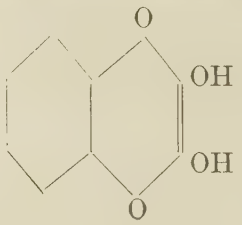
C = 43.04
H = 2.95
Br = 33.75

Dem Reduktions- und Acetylierungsprodukt könnte demnach die Formel:

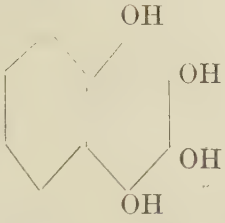


beigelegt werden.

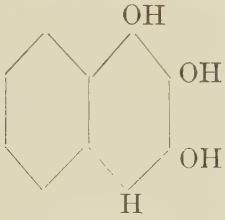
Ein Austausch von Hydroxyl gegen Wasserstoff wie im obigen Falle wurde von Zinke und Ossenbeck bei der Reduktion des Isonaphtazarins von der Constitution:



beobachtet das zunächst in Tetraoxynaphtalin:



übergeht und alsdann mit Leichtigkeit Naphtopyrogallol:



liefert[1]).

Mit einer Indenformel, die zugleich den Ergebnissen der Acetylierung des β-Bromcarmins Rechnung trägt, lassen sich die erhaltenen Analysenzahlen in keiner Weise vereinigen; ebensowenig die Ergebnisse der im Folgenden beschriebenen Verseifung und Oxydation der obigen Acetylverbindung.

Verseifung und gleichzeitige Oxydation des aus dem β-Bromcarmin durch Reduktion und Acetylierung erhaltenen Produktes.

Zwei Gramm der Acetylverbindung suspendierte ich nach Zusatz von etwas Alkohol, um die Benetzung zu erleichtern, in 63 g zwanzigprozentiger Natronlauge und fügte portionenweise unter Erwärmen bis zur Siedehitze und ständigem Durchrühren 31 g einer dreiprozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Schon in der Kälte beginnt die Verseifung und Oxydation, indem sich die Acetylverbindung rosarot färbt. Mit zunehmender Erwärmung und fortschreitender Oxydation wurde die Flüssigkeit rasch

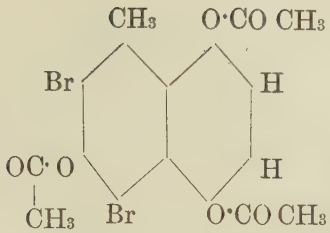
[1]) A. 307. 6.

dunkelrot und es begann sich bald ein Niederschlag in Form braunroter Nädelchen abzuscheiden. Nach dreiviertelstündigem Kochen war die Verseifung anscheinend vollständig. Aus der erkaltenden Flüssigkeit fielen noch beträchtliche Mengen des Niederschlages aus. Derselbe wurde von der Mutterlauge getrennt und mit etwas Wasser nachgewaschen, worin er sich leicht löste. In die stark alkalische Mutterlauge gegossen, liess diese wässrige Lösung den grössten Teil des gelösten Anteiles als einen hellroten Niederschlag wieder ausfallen. Die Gesamtmenge des Niederschlages, der ein Natriumsalz darstellte, wurde in lauwarmem Wasser aufgelöst und die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen. Auf dem Filter blieb eine äusserst geringe Menge unverseifter Acetylverbindung zurück.

Aus der dunkelweinroten Lösung wurde durch verdünnte Schwefelsäure ein gelber Niederschlag ausgefällt. Die kalische Mutterlauge gab auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure eine geringe Menge eines schmutziggelbbraunen Produktes, das weiter zu reinigen sich nicht verlohnte. Der schön gelbe Niederschlag wurde nach Abfiltrieren mit Wasser sorgfältig bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen wurde er bei 215° missfarbig, bei 250° schwarz und schmolz bei 256°. Die Ausbeute betrug rund 1 g.

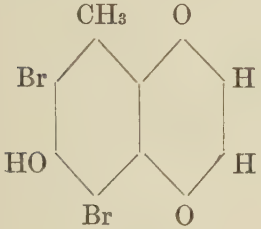
Er ist in siedendem Aceton mit gelber Farbe sehr schwer löslich. Eine Krystallabscheidung fand erst beim Verdunsten der Lösung statt, wobei er sich in orangefarbigen Prismen ausschied. Sie schmolzen bei 258°. Ausbeute: 0.7 g. In seinem allgemeinen Charakter glich er auffallend dem β. Bromkarmin. Eine Probe abermals aus Aceton umkrystallisiert, zeigte den früheren Schmelzpunkt.

Unter der Voraussetzung, dass dem Reduktions- und Acetilierungsprodukt des β. Bromkarmins die oben angenommene Formel:



$C_{17}H_{14}O_6Br_2$

zukommt, war durch die Verseifung und gleichzeitige Oxydation dieser Verbindung ein Naphtochinonderivat von folgender Constitution:



$C_{11}H_6O_3Br_2$

zu erwarten. Die Analyse lieferte jedoch keine hierauf stimmenden Zahlen.

Analyse:

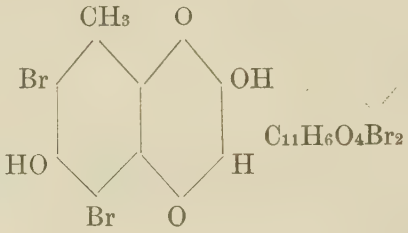
I. 0.1753 g Subst. gaben 0.2374 g CO_2 u. 0.0340 g H_2O
II. 0.1422 g » » 0.1914 g » » 0.0280 g »
III. 0.1832 g » » 0.2468 g » » 0.0462 g »
IV. 0.1207 g » » 0.1246 g Ag Br
V. 0.1577 g » » 0.1624 g »

		I.	II.	III.	IV.	V.
Gefunden:	C =	36.93	36.71	36.74	—	—
	H =	2.15	2.18	(2.8)	—	—
	Br =	—	—	—	43.91	43 81
	O =	17.15 (Mittelwert aus I, IV u. II, V).				

Berechnet für $C_{11}H_6O_3Br_2$: C = 38.15
H = 1.73
Br = 46.25
O = 13.87

Vergleicht man die aus der Analyse sich ergebenden Zahlenwerte mit jenen aus der Formel $C_{11}H_6O_3Br_2$ berechneten, so erkennt man, dass sich in der erhaltenen Verbindung der Sauerstoffgehalt auf Kosten des Kohlenstoffs und Broms wesentlich erhöht hat. Da nun, wie schon er-

wähnt, die Eigenschaften des erhaltenen Produktes jenen des β. Bromkarmins sehr ähnlich sind und beide Verbindungen offenbar der selben Körperklasse angehören, lag der Gedanke an den Wiedereintritt eines Hydroxyls an Stelle eines Wasserstoffatomes in der erhaltenen Verbindung sehr nahe. In der Tat stimmen die erhaltenen Analysenwerte sehr gut zu einer Formel, die dieser Möglichkeit Rechnung trägt. Es ergeben sich für:



$C_{11}H_6O_4Br_2$

C = 36.46
H = 1.65
Br = 44.19
O = 17.70

Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu beweisen, habe ich mit dem Oxydations- und Verseifungsprodukt eine Acetylierung und daran anschliessend eine Verseifung vorgenommen. Die hiebei erhaltenen Ergebnisse bestätigten vollständig die gemachten Voraussetzungen.

Acetylierung des Oxydations- und Verseifungsproduktes.

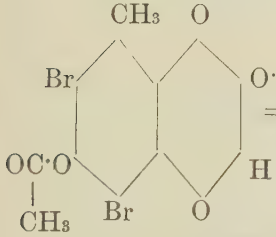
1.2 g Substanz wurden bei 100° in der entsprechenden Menge Essigsäureanhydrid gelöst und zur Beschleunigung der Acetylierung mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Aus der braungelben Lösung schied sich beim Erkalten rasch die Acetylverbindung in gut ausgebildeten Nadeln ab, die mit der Lösung schliesslich einen dicken Krystallbrei bildeten. Die Krystalle wurden nach Absaugen mit wenig Anhydrid nachgewaschen, auf dem Tonteller abgepresst und über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Sie bestanden aus grüngelben Nadeln, die bei 232° unter Schwärzung schmolzen.

Die Acetylverbindung wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Sie war darin sehr schwer löslich und schied sich in langen, wiederum gelbgrün gefärbten Nadeln ab. Ihr Schmelzpunkt lag nunmehr bei 233°. Die Ausbeute betrug 0.5 g. Durch nochmaliges Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt nicht mehr erhöht.

I. 0.1044 g Subst. lieferten 0.1525 g CO_2 u. 0.0259 g H_2O
II. 0.1398 g » » 0.2062 g » » 0.0326 g »
III. 0.1476 g » » 0.1246 g Ag Br

		I.	II.	III.
Gefunden:	C =	39.83	39.83	—
	H =	2.75	2.67	—
	Br =	—	—	35.94

Für eine Acetylverbindung der Constitution:



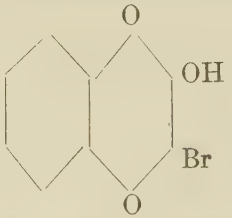
$= C_{15}H_{10}O_6Br_2$ berechnet sich: C = 40.35
H = 2.24
Br = 35.87

Verseifung der Acetylverbindung.

Zu 0.3 g der Acetylverbindung gab ich unter Erwärmen bis zur Siedehitze tropfenweise zwanzigprozentige Natronlauge. Es trat ziemlich rasch Rotfärbung ein und nach einiger Zeit schieden sich die charakteristischen rotbraunen Nädelchen des Natriumsalzes des Oxydations- und Verseifungsproduktes aus. Das Kochen wurde etwa 20 Minuten lang fortgesetzt, um die Verseifung vollständig zu machen. Beim Erkalten vermehrte sich das Natriumsalz. Nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit wenig Wasser wurde es in lauwarmem Wasser gelöst, filtriert und durch verdünnte Schwefelsäure das Verseifungsprodukt ausgefällt. Dasselbe fiel als ein gelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen roh bei 257° und nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 258° schmolz. Auch die sonstigen Eigenschaften beweisen, dass das ursprüngliche Oxydations- und Verseifungsprodukt zurückgebildet worden war.

Reduktion von Bromoxy-α-naphtochinon in alkalischer Lösung mittels Zinkstaub und Acetylierung des Reduktionsproduktes.

Das ungewöhnliche Verhalten des β. Bromcarmins bei seiner Reduktion in alkalischer Lösung veranlasste mich, unter den gleichen Verhältnissen Bromoxy-α-naphtochinon:



der Reduktion und darauffolgenden Acetylierung zu unterwerfen.

10 g reine Substanz (S. P. 202 °) wurden in 200 g Wasser suspendiert, auf dem Wasserbad mit 10 g einer zwanzigprozentigen Natronlauge in Lösung gebracht und hierauf unter Kochen mit weiteren 90 g der zwanzigprozentigen Lauge versetzt. Aus der dunkelroten kalischen Lösung fiel weder in der Hitze noch beim Erkalten Natriumsalz aus. Die Reduktion mit Zinkstaub (20 g) wurde wiederum unter Einleiten von Wasserstoff bei 42° durchgeführt. Der Farbenumschlag von Rot in Grüngelb trat rascher ein, als dies bei der Reduktion des β. Bromkarmins der Fall war; auch war das Reduktionsprodukt leichter oxydabel, als dasjenige des β. Bromkarmins. Beim Eingiessen der reducierten Flüssigkeit in gut gekühlte verdünnte Schwefelsäure fiel es als ein hellweissgrauer Niederschlag aus, den ich alsbald mit zwei Liter Aether aufnahm. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser, das hierdurch eine rosarote Farbe annahm, destillierte ich den grössten Teil der stark gelbgefärben Lösung auf dem Wasserbad ab und verdampfte den Rest im Vacuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure. Das anfänglich sich in grauweissen Krusten abscheidende Reduktionsprodukt nahm allmählich eine graubraune Farbe an. Es schmolz unter Schwarzfärbung gegen 120°.

Wegen seiner grossen Veränderlichkeit habe ich nicht versucht, es in reiner Form darzustellen, sondern es wie die entsprechende Verbindung des β. Bromkarmins direkt acetyliert.

Acetylierung.

Dieselbe wurde im gleichen Kolben vorgenommen, in dem das Reduktionsprodukt getrocknet worden war und geschah unter Anwendung von 70 g Essigsäureanhydrid und 35 g frisch geschmolzenem Natriumacetat bei einer Temperatur von 140—145°. Die Erhitzungsdauer betrug drei Stunden. Das Reaktionsprodukt, das eine schwarze Flüssigkeit mit einem darin befindlichen schwarzbraunen Krystallkuchen darstellte, wurde in viel Wasser eingetragen. Nur ein geringer Teil blieb sogleich in fester Form zurück. Die Hauptmenge sank als eine schwarze, ölige Masse zu Boden und wurde nur ganz allmählich fest. Die zerdrückte, im Innern ziemlich weisse Substanz wurde gründlich ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Sie nahm dabei hellgraue Farbe an. Ausbeute 13 g. In siedendem Benzol war sie mit tiefdunkelbrauner Farbe leicht löslich und krystallisierte daraus in reichlichen Krystallnädelchen, die nach dem Trocknen auf dem Tonteller graue Farbe zeigten und bei 155° schmolzen.

In kochendem Aethylalkohol ist die Acetylverbindung nicht ganz so leicht löslich wie in Benzol und krystallisiert daraus in gut ausgebildeten Nadeln. Ich krystallisierte die Hauptmenge viermal aus siedendem Alkohol um:

1. Krystallisat: hellbraun; SP. 156° Ausbeute 7 g Mutterlauge: dunkelbraun.
2. Krystallisat: stark rosafarben; SP. 158° Ausbeute 4 g Mutterlauge: braun.
3. Krystallisat: rosafarben; SP. 159° Ausbeute 3 g Mutterlauge: braun.
4. Krystallisat: Stich in's Rosafarbene; SP. 159° Ausbeute 2 g Mutterlauge: hellbraun.

Eine Probe des vierten Krystallisats, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, hatte das nämliche Aussehen und

den gleichen Schmelzpunkt. Die Mutterlauge hievon war nur noch schwach hellbraun.

Die Elementaranalyse lieferte die nachstehenden Resultate:

I	0.1596 g	Subst.	gaben	0.2957 g	CO_2	u.	0.0563 g	H_2O
II.	0.2217 g	»	»	0.4096 g	»	»	0.0717 g	»
III.	0.1739 g	»	»	0.3217 g	»	»	0.0576 g	»
IV	0.1479 g	»	»	0.2729 g	»	»	0.0500 g	»
V.	0.1909 g	»	»	0.0943 Ag Br				
VI.	0.1632 g	»	»	0.0802 »				

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gefunden:	C =	50.52	50.38	50.45	50.32	—	—
	H =	3.90	3.59	3.68	3.75	—	—
	Br =	—	—	—	—	21.01	20.89

Hieraus ergibt sich, dass die Reduktion des Bromoxy-α-naphtochinons nicht im gleichen Sinn verlaufen ist wie diejenige des β. Bromkarmins, dass vielmehr sowohl das Bromatom wie die Hydroxylgruppe erhalten geblieben sind. Berechnet für:

$= C_{16}H_{13}O_6Br$ C = 50.39 H = 3.41 Br = 20.99

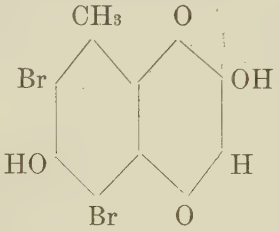
Dieses Verhalten des Bromoxy-α-naphtochinons könnte auf den Gedanken führen, dass im β. Bromkarmin die Substitution von Brom und Hydroxyl nicht im Chinonkern, sondern in dem zweiten Ring erfolgt. Dem gegenüber muss jedoch betont werden, dass auch die Gegenwart der vielen negativen Snbstituenten im zweiten Kern das abweichende Verhalten des β. Bromkarmins bedingen kann. Dazu kommt, dass der Wiedereintritt von Brom und Hydroxyl in den Chinonkern in dem Verhalten verschiedener Naphtochinonverbindungen eine Analogie findet[1]), während ein

[1]) Mylius B. 18. 469; Kowalski B. 25. 1659.

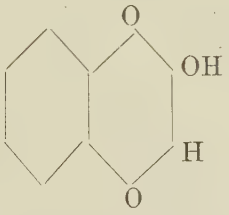
Wiedereintritt von Brom und Hydroxyl in den zweiten Kern nach dem Verhalten des Bromoxy-α-naphtochinons wenig wahrscheinlich ist.

Verhalten des Oxy-α-naphtochinons und des oben beschriebenen Oxydations- und Verseifungsproduktes von der Formel: $C_{11} H_6 O_4 Br_2$ bei der Einwirkung von Brom in essigsaurer Lösung.

Dem Oydations- und Verseifungsprodukt wurde folgende Constitution zugeschrieben:



Es unterscheidet sich demnach vom β. Bromkarmin nur durch ein Minus von einem Bromatom, an dessen Stelle ein Wasserstoffatom getreten ist. Zu diesem Oxydations- und Verseifungsprodukt stellt das Oxy-α-naphtochinon:



ein Analogon dar. Da nun Diehl und Merz durch eine Bromierung dieses Körpers in sehr guter Ausbeute Bromoxy-α-naphtochinon erhielten[1]), unterwarf ich das Oxydations- und Verseifungsprodukt gleichfalls der Bromierung, in der Hoffnung so zum β. Bromkarmin zurück zu gelangen.

Zunächst wiederholte ich die Bromierung des Oxy-α-naphtochinons wie sie Diehl und Merz angegeben haben.

Das Oxy-α-naphtochinon wurde in Eisessig gelöst und das eineinhalbfache Gewicht an Brom zugegeben. Nach

[1]) B. 11. 1066.

siebenstündigem Erhitzen am Rückflusskühler im Oelbad bei 145° war die Bromierung, zu deren Beschleunigung ein Körnchen Jod zugesetzt wurde, durchgeführt. Beim Erkalten krystallisierten schuppenförmige Aggregate aus, die nach Auswaschen in Natronlange gelöst wurden. Durch überschüssige verdünnte Salzsäure wurde das Bromprodukt wieder ausgefällt und nach gründlichem Auswaschen und Trocknen aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, worin es ziemlich leicht löslich ist. Es zeigte den Schmelzpunkt des reinen Bromoxy-α-naphtochinons, 202°.

Da nach Beobachtungen von W. v. Miller und Rohde überschüssiges Brom, β. Bromcarmin in α. Bromcarmin überführt, unternahm ich die Bromierung des Oxydations- und Verseifungsproduktes mit der berechneten Menge Brom.

0.5 g des Oxydations- und Verseifungsproduktes wurden mit 10.4 ccm Eisessig, der die berechnete Menge Brom enthielt, versetzt und vier Stunden lang im Oelbad am Rückflusskühler bei einer Temperatur von 120 – 125° erhitzt. Wegen der grossen Kostbarkeit der Substanz verwendete ich amorphes Oxydations- und Verseifungsprodukt, so wie man es aus der wässerigen Lösung seines Kalisalzes durch Ausfällen mit Säure erhält. Dasselbe ist trotz seiner amorphen Beschaffenheit ebenfalls so gut wie rein. (SP. 256° statt 258°). Die Substanz löste sich beim Erhitzen nur zum kleineren Teil im Eisessig und verwandelte sich beim Erkalten in ein schön krystallisiertes rotgelbes Produkt. Die Hoffnung, dass in demselben β. Bromcarmin vorliegen könnte, wurde aber schon durch die wesentlich dunklere Farbe und den Habitus des erhaltenen Produktes zerstört, und sein Schmelzpunkt (258°) ergab, dass in ihm lediglich krystallinisch gewordenes Ausgangsmaterial vorlag. Die Eisessiglösung erzeugte, in viel kaltes Wasser gegossen, einen ganz schwachen weisslichen Schleier, der sich zu einem eigentlichen Niederschlag nicht verdichtete.

Da durch die Bromierung anscheinend nur eine minimale Menge des Produktes umgewandelt worden war, liess ich nunmehr auf 0.5 g des amorphen Oxydations- und Ver-

seifungsproduktes das Zweieinhalbfache der berechneten Brommenge einwirken. Das Brom wurde in 11.3 ccm Eisessig gelöst zugegeben. Die Erhitzungsdauer betrug wiederum 4 Stunden; die Temperatur lag bei 120°—125°. Auch diesmal blieb der weitaus grössere Teil der Substanz chemisch unverändert und nur krystallisiert zurück. Die erkaltete, orangefarbene Lösung liess jedoch beim Eingiessen in kaltes Wasser sogleich einen weisslichen Niederschlag ausfallen, der sich beim Umrühren zusehends vermehrte. Nach längerem Stehen wurde er abfiltriert und gut ausgewaschen. Unterm Mikroskop betrachtet, bestand er aus sehr feinen wasserhellen Nädelchen, die unter Schwarzfärbung bei 229° schmolzen. Ausbeute 0.1 g. Aus kochendem Alkohol umkrystallisiert fielen zu Warzen vereinigte, bräunlich gefärbte Krystalle aus, die nun bei 237° schmolzen. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt man ein feines nur ganz schwach gelblich gefärbtes Krystallisat vom Schmelzpunkt: 239°. Bei raschem Erhitzen schmilzt es bei 242°.[1]) Mit einigen Tropfen Sodalösung gekocht, gab dasselbe die charakteristische, fuchsinartige Färbung, wie sie das α. Bromkarmin liefert und zugleich trat intensiver Bromoformgeruch auf.

Die Bromierung des Oxydations- und Verseifungsproduktes führte also zur Bildung von α. Bromkarmin, das offenbar auch bei Anwendung der berechneten Menge Brom in äusserst geringer Menge entstanden war.

Diese Versuche lehren, dass Bromoxy-α.-naphtochinon und β. Bromcarmin nur beim Bromieren in der Kälte ein analoges Verhalten zeigen und man könnte hieraus und aus den früher hervorgehobenen Differenzen den Schluss ziehen, dass die angenommene Analogie in der Constitution beider Körper in Wahrheit nicht besteht. Da aber, ganz ebenso wie Bromoxy-α.-naphtochinon, sowohl das β. Bromkarmin, wie das Oxydations- und Verseifungsprodukt beim Destillieren mit Zinkstaub reichliche Mengen von Naphtalin liefern, während α. Bromkarmin und das Zinke'sche Dibromdiketo-

[1]) Reinstes α. Bromkarmin schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 248°; bei raschem Erhitzen schmilzt es bei 252°.

hydrinden, Naphtalin auch nicht in Spuren geben, so kann kein Zweifel bestehen, dass das β. Bromkarmin ein Abkömmling des Naphtalins ist. Der obige Mangel an Uebereinstimmung im Verhalten des Bromoxy-α-naphtochinons und des β. Bromkarmins muss also wohl ebenfalls auf den zweiten Kern des β. Bromkarmins zurückgeführt werden.

Zinkstaubdestillationen.

Sämtliche Destillationen wurden in weiten, cirka 80 cm langen Verbrennungsröhren im Wassersoffstrom ausgeführt. Am ausgezogenen Ende der Röhre, vor dem sich ein lockerer Asbestpfropfen befand, wurde eine ungefähr 7 cm lange Zinkstaubschichte vorgelegt; dann folgte die innige Mischung der Substanz mit Zinkstaub (20 g) und hierauf wiederum eine Schichte reinen Zinkstaubes. Zum Schluss kam eine 40 cm lange Bimssteinzinkschichte. Die Erhitzung erfolgte von beiden Enden der Röhre aus und zwar dergestalt, dass sich die Bimssteinzinkschichte in voller Rotglut befand, bevor die Mischung selbst erhitzt wurde.

Bromoxy-α.-naphtochinon lieferte bei der Destillation ein weisses Sublimat. An den Wandungen der Röhre war ein gelblicher Beschlag wahrzunehmen, aus dem bei vorsichtigem Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern ebenfalls ein farbloses Sublimat erhalten wurde. Beide Sublimate hatten den charakteristischen Geruch des Naphtalins und zeigten nach Reinigung durch Umsublimieren den Schmelzpunkt: 79.5°. Es war also Naphtalin entstanden.

β. Bromkarmin lieferte bei der Zinkstaubdestillation nicht α. Methylnaphtalin, wie zunächst zu erwarten war, sondern Naphtalin. Da im Gegensatz hierzu α. Methylnaphtalin, wie ich festsellte, keine Abspaltung seiner Methylgruppe erfährt, so wird hierdurch abermals der Einfluss der Substituenten des β. Bromkarmins dargelegt.

Das gebildete Naphtalin schied sich seiner Hauptmenge nach als ein dicker gelbrot gefärbter Beschlag an der Röhrenwandung ab. Durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern wurde daraus reines Naphtalin vom Schmelz-

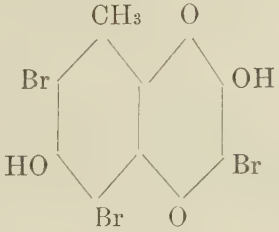
punkt 79.5° erhalten. Die Ausbeute war im Vergleich zu der aus dem Bromoxy-a-naphtochinon Erhaltenen nur um ein Weniges geringer.

Das Oxydations- und Verseifungsprodukt $C_{11}H_6O_4Br_2$ gab gleichfalls ein gelbrot gefärbtes Sublimat, aus welchem in entsprechender Ausbeute Naphtalin erhalten wurde.

Dibromdiketohydrinden, das ich nach Angaben von Zincke[1]) aus Bromoxy-α-naphtochinon herstellte, gab, der Zinkstaubdestillation unterworfen, keine Spur von Naphtalin. Am vordersten Teil der Röhre bildete sich ein geringer gelber Anflug, der gegen das Innere zu violettrötlich wurde und sich ölig anfühlte. Er war in Aether mit gelbbrauner Farbe löslich. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine geringe Menge einer bräunlichen Masse von schwach aldehydischem Geruch, die beim vorsichtigen Erwärmen ein paar Tropfen einer öligen Flüssigkeit abgab; doch bildete sich kein Sublimat.

α. Bromkarmin lieferte bei der Zinkstaubdestillation eine sehr geringe Menge gelblichen Beschlages, aus welchem ebenfalls keine Spur von einem Naphtalinsublimat erhalten werden konnte.

Die vorstehenden Reduktionsversuche bestätigen also, dass dem β. Bromkarmin ein Naphtalinkern zu Grunde liegt. Berücksichtigt man nun, dass im nicht methylierten Kern des β. Bromkarmins zwei Sauerstoffatome, eine Hydroxylgruppe und ein Bromatom als Substituenten von Wasserstoff vorhanden sind, so ergibt sich, dass dem β. Bromkarmin die Constitution:



zukommt.

[1]) B. 21. 2388.

Anhang.

Ueber das Verhalten der Carminsäure beim Krystallisieren aus Essigsäure von verschiedener Konzentration.

Gelegentlich der Krystallisationsversuche von Karminsäure aus Essigsäure von verschiedener Konzentration[1]) machte ich die Beobachtung, dass die Karminsäure durch wiederholtes Krystallisieren aus diesem Medium eine Veränderung erleidet, wenn dasselbe eine genügende Konzentration besitzt. Die umgewandelte Säure hat hellbraune bis tiefdunkelbraune Farbe. Die nach sehr langer Zeit aus den letzten Mutterlaugen ausfallenden Krystalle waren stets am dunkelsten gefärbt.

Bei den nachstehenden Krystallisationsversuchen verfuhr ich stets so, dass ich die Karminsäure in der der fünffachen Menge Wassers bei 90—100° löste und nach dem Erkalten die betreffende Menge reinsten Eisessigs zusetzte.

1. Bei einmaliger Krystallisation reiner, von K a h l b a u m bezogener Karminsäure konnte eine Umwandlung nicht beobachtet werden, gleichviel, welche Konzentration das Lösungsmittel hatte. Angewandte Verhältnisse von Wasser zu Eisessig: 1:5, 1:4, 1:3, 1:2.5. Aus der essigsauren Mutterlauge 1:5 fiel nach längerem Stehen ebenfalls unveränderte Säure aus und erst aus der Mutterlauge dieses Produktes krystallisierte nach vielen Tagen veränderte Karminsäure von dunkelbrauner Farbe.

---

[1]) B. 30. 1762.
B. 33. 149.

2. Karminsäure, welche aus einer Essigsäurelösung von der Konzentration 1:5 schon einmal umkrystallisiert war, lieferte bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure 1:5 direkt teilweise veränderte Säure.

3. Karminsäure, zuerst aus einer Essigsäure von der gleichen Konzentration und hierauf aus einer Säure von der Konzentration 1:3 umkrystallisiert, lieferte unverändertes Krystallisat; nun nochmals aus einer Säure 1:3 umkrystallisiert, ergab sich teilweise veränderte Karminsäure.

4. Aus einer Essigsäurelösung von der Konzentration 1:2.5 fiel die Karminsäure, dreimal umkrystallisiert, ganz unverändert aus.

5a. Karminsäure aus einer Säure 1:5 auskrystallisiert, wurde abermals mit einer Säure der selben Konzentration in Lösung gebracht und mit ein paar Kryställchen veränderter, starkbrauner Karminsäure geimpft. Aus der Lösung schied sich zum grössten Teil umgewandelte Karminsäure aus.

5b. Diese stark veränderte Säure krystallisierte aus Essigsäurelösung von der Konzentration 1:2.5 wieder mit allen Eigenschaften der unveränderten Karminsäure aus.

6. Veränderte Karminsäure von sehr dunkler Farbe (aus verschiedenen Mutterlaugen nach sehr langem Stehen erhalten) wurde in Essigsäure von der Konzentration 1:2.5 gelöst. Aus der Lösung fiel ein nur mehr teilweise verändertes Produkt aus, das nach abermaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure der gleichen Konzentration wieder unveränderte Karminsäure gab.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass starke Essigsäurelösungen die Umwandlung hervorrufen und dass Essigsäuren von höherem Wassergehalt die veränderte Carminsäure wieder in die ursprüngliche Form zurückverwandeln.

Das umgewandelte Produkt ist in Wasser bedeutend leichter löslich als die unveränderte Säure; ebenso in ab-

solutem Alkohol. Unterm Mikroskop betrachtet, zeigte es die folgende Form: während die Karminsäure neben einer Stäbchenform auch obeliskartige Krystalle aufwies:

Lässt man die veränderte Säure lange Zeit an der Luft liegen, so wird sie merklich heller. Beim Erwärmen färbt sie sich rasch hell und nimmt schliesslich — bei genügend hoher Temperatur, 90—100° — das charakteristische Rot der Karminsäure wieder an. Ebenso verhält sich die veränderte Säure, wenn man sie längere Zeit über konzentrierter Schwefelsäure und hierauf über konzentrierter Natronlauge stehen lässt.

Hieraus scheint hervorzugehen, dass Anlagerungsprodukte mit Essigsäure vorliegen, die sehr leicht durch verdünnte Essigsäure und durch Wasser wie auch beim Erwärmen und Trocknen sowie durch Luftfeuchtigkeit die Essigsäure ganz oder teilweise verlieren.

Die von vornherein wahrscheinlichere Annahme, dass sich niedere Acetylverbindungen der Karminsäure gebildet haben, lässt sich mit dem Verhalten beim Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure nicht gut in Einklang bringen.